

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: **89123270.4**

Int. Cl.⁵ **C08G 65/20**

Anmeldetag: **15.12.89**

Priorität: **15.02.89 DE 3904488**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.08.90 Patentblatt 90/34

Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

Anmelder: **HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT**
Patentabteilung / PB 15 - Postfach 13 20
D-4370 Marl 1(DE)

Erfinder: **Stehr, Michael, Dr.**
Kopernikusstrasse 28
D-4650 Gelsenkirchen(DE)
Erfinder: **Voges, Heinz-Werner, Dr.**
Im Gorden 45
D-4270 Dorsten 21(DE)

Polyether, deren Herstellung und Verwendung.

2.1 Es war Aufgabe der Erfindung, neue Polyether auf Tetrahydrofuran-Basis mit guten schmiertechnischen Eigenschaften herzustellen.

2.2 Die Erfindung betrifft Polyether aus Tetrahydrofuran und Glycidylether. Sie werden in Gegenwart von Alkanolen hergestellt.

2.3 Die neuen Polyether werden als Schmiermittel eingesetzt.

EP 0 382 931 A2

Polyether deren Herstellung und Verwendung

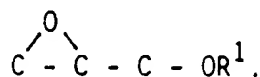
Die vorliegende Erfindung beschreibt die Darstellung von neuen Polyethern, die als Schmiermittel, insbesondere als Getriebschmiermittel, verwendet werden können.

Die Verwendung von Polyethern als Schmiermittel oder als Zusatz in herkömmlichen Schmierölen auf Mineralölbasis ist bekannt. Der Stand der Technik sowie die im allgemeinen an solche Schmiermittel gestellten Anforderungen werden insbesondere in der EP-PS 0 064 236 beschrieben. Geeignete Kenngrößen zur Beurteilung der Güte eines Schmieröls sind der Viskositätsindex VI und die mittels Reichert-Verschleißwaage bestimmte Reibungszahl. Dabei zeichnen sich qualitativ hochwertige Schmierstoffe durch einen hohen Viskositätsindex, d. h. eine weitgehende Temperaturunabhängigkeit der Viskosität, sowie kleine Reibungszahlen aus. Weitere Kriterien sind Mineralölverträglichkeit, Hydrophobie, niedriger Stockpunkt und hohe Wärmebelastbarkeit.

Nach EP-PS 0 064 236 werden als Schmiermittel verwendbare Polyether durch Copolymerisation eines Tetrahydrofurans mit terminalen Oxiranen in Gegenwart einer mono- oder bifunktionellen Hydroxyverbindung erhalten. Bei den dort zur Anwendung kommenden Oxiranen handelt es sich um langkettige 1,2-Epoxyalkane mit 8-26 Kohlenstoffatomen, die entweder allein oder aber im Gemisch mit Niederalkylenoxid-Komponenten, wie Ethylen-, Propylen-, und/oder Butylenoxid, als Comonomere eingesetzt werden. Diese langkettigen 1,2-Epoxyalkane können zu einem gewissen Teil durch Glycidylester von Neoalkancarbonsäuren ersetzt werden (s. Beispiel 7). Durch diese Maßnahme resultiert allerdings ein Polyether mit erheblich verschlechtertem Viskositäts-Temperatur-Verhalten, wie der Vergleich mit einem Polyether ähnlichen Molekulargewichts zeigt, der keine Glycidylester-Bausteine enthält (siehe Beispiel 1). Glycidylester stellen also keinen adäquaten Ersatz für 1,2-Epoxyalkane dar; die Verwendung der letztgenannten Substanzgruppe scheint damit essentiell für die Synthese von Polyethern zu sein, die dem in der EP-PS 0 064 236 geforderten Eigenschaftsprofil genügen sollen.

Es war Aufgabe der Erfindung, nach neuen Polyethern zu suchen, die gute schmiertechnische Eigenschaften aufweisen.

Überraschend wurde nun gefunden, daß hochwertige Polyether-Schmieröle erhalten werden, wenn Tetrahydrofuran mit Glycidylethern der Formel

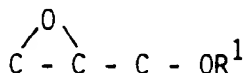


worin $\text{R}^1 = \text{Alkyl}$

in Gegenwart von Alkanolen der allgemeinen Formel

R^2OH , worin $\text{R}^2 = \text{Alkyl}$, Hydroxyalkyl
copolymerisiert werden.

Gegenstand der Erfindung sind daher Polyether, erhältlich durch Polymerisation von Tetrahydrofuran mit Glycidylethern der Formel



in Gegenwart von Alkanolen der Formel $\text{R}^2\text{-OH}$, wobei

$\text{R}^1 = \text{Alkylgruppen mit 3-20 Kohlenstoffatomen und}$

$\text{R}^2 = \text{Alkylgruppen mit 8-24 Kohlenstoffatomen sowie Cycloalkylgruppen mit 6-12 Kohlenstoffatomen im Ring, oder Hydroxyalkylgruppen mit 4-36 Kohlenstoffatomen, sowie Cycloalkanolgruppen mit 6-15 Kohlenstoffatomen im Ring bedeuten.}$

Die Copolymerisation von Tetrahydrofuran und Glycidylether kann in an sich bekannter Weise vorgenommen werden (Angew. Chemie 72, 927-934 (1960), indem man die Komponenten in Gegenwart eines als Molekulargewichtsregler wirksamen Alkanols unter der Katalyse von Lewis-Säuren, wie z. B. Aluminiumchlorid, Eisen-(III)-chlorid, Zinn-(IV)-chlorid, Titan tetrachlorid, Antimonpentachlorid und Bortrifluorid sowie seiner Addukte, reagieren läßt. Bevorzugte Lewis-Säure ist Bortrifluorid-Diethyletherat.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird die als Polymerisationsstarter verwendete Lewis-Säure in einer

Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Reaktionsgemisch, eingesetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen im Temperaturbereich von -10 °C bis 100 °C, bevorzugt von 0 bis 80 °C, insbesondere bevorzugt von 20 bis 60 °C, durchgeführt.

Man kann das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyether bei Normaldruck oder bei höherem Druck, bevorzugt bei Normaldruck, durchführen.
Typische erfindungsgemäß eingesetzte Glycidylether sind z. B. n-Butyl-, n-Hexyl-, n-Octyl-, n-Decyl-, n-Dodecyl-, n-Tetradecylglycidylether sowie 2-Ethylhexyl-, 2-Propylheptyl- und iso-Tridecylglycidylether. Bevorzugt eingesetzte Alkanole sind 1-Octanol, 1-Nonanol, 1-Decanol, 1-Dodecanol, 1-Tetradecanol, 1-Hexadecanol, 1-Octadecanol, 1,6-Cyclohexandimethanol, Cyclooctanol, Cyclooctandiol, Cyclooctandimethanol und Cyclododecanol.

Glycidylether sind an sich aus technisch reichlich verfügbaren Ausgangsstoffen gut zugänglich. Man erhält sie beispielsweise durch Umsetzung von Epichlorhydrin mit Alkanolen zu den 3-Alkoxy-1-chlor-2-propanolen und nachfolgende intramolekulare Ringschlußreaktion unter Einwirkung von Alkalihydroxid; jedoch ist das Herstellungsverfahren für die eingesetzten Glycidylether nicht Gegenstand dieser Erfindung.

Die schmierstofftechnischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polyether können nun durch Auswahl eines bestimmten Glycidylethers und eines als Molekulargewichtsregler eingesetzten Alkanols sowie durch Variation des Molverhältnisses von Alkanol zu Tetrahydrofuran und Glycidylether in weiten Grenzen bestimmt werden. Das molare Einsatzverhältnis von Alkanolen zu Tetrahydrofuran und Glycidylether schwankt, je nach angestrebter Viskositätslage des Polyether-Öls, die ja vom Molekulargewicht, d. h. von der Anzahl der Monomereinheiten pro Polyethermolekel abhängt, zwischen 1:5 und 1:200. Dabei sind Zusammensetzungen erwünscht, in denen das molare Einsatzverhältnis Tetrahydrofuran Glycidylether (THF:GE) 1:6 bis 15:1, bevorzugt 1:3 bis 8:1, insbesondere bevorzugt 1:1 bis 5:1, beträgt. Niedrigviskose Polyether-Öle geringen Molekulargewichts sind selbstverständlich diejenigen, in denen der Anteil des Molekulargewichtsreglers hoch gewählt wurde (z. B. Alkanol:THF:GE 1:4:2); Polyether hohen Molekulargewichts, also hochviskose Öle, sind solche, in denen der Anteil des Molekulargewichtsreglers klein gewählt wurde (z. B. Alkanol:THF:GE 1:40:15). Durch entsprechende Wahl der Reglermenge können auch Polyether mittlerer Viskositätslagen hergestellt werden.

Ihrem variablen Eigenschaftsprofil entsprechend können Polyether für verschiedene tribologische Anwendungsgebiete in Betracht kommen: Hydraulikfluide, Bremsflüssigkeiten, Metallverarbeitungsflüssigkeiten, Schmiermittel für Kompressoren und Kältemaschinen, Lager- und Getriebeöle für thermisch hoch beanspruchte Aggregate (z. B. Kalander) in der Papier-, Textil- und Kunststoffindustrie.

Die erfindungsgemäßen Polyether können ebenfalls als Wärmeträgeröle in Betracht kommen.

Es ist bekannt, daß durch Zusatz von geeigneten Additiven, vorzugsweise gegen Oxidation, Korrosion, Verschleiß und Schaumbildung zu Polyethern, besonders hochwertige Schmieröle erhalten werden. Dies gilt gleichfalls für die erfindungsgemäßen Polyether. Die geeigneten Additive sind ausgewählt aus der überaus großen Anzahl von bekannten Verbindungen und Stoffen, die in der Literatur zur Verbesserung der Oxidations-, Korrosions-, Verschleiß- und Schaumstabilität von synthetischen oder natürlichen Schmierölen beschrieben sind (vgl. D. Klamann, Schmierstoffe und verwandte Produkte, Verlag Chemie, Weinheim 1982, S. 81 ff).

Die Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern; ohne sie darauf zu beschränken.

Beispiel 1

Eine Mischung aus 4 g n-Decanol und 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wird mit 2,2 ml $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ versetzt und eine Stunde bei 45 °C gerührt. Anschließend wird ein Gemisch aus 12 g n-Decanol, 180 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran und 60 g n-Butylglycidylether langsam hinzuge tropft, wobei die Temperatur von 55 °C nicht überschritten wird. Nach beendeter Zugabe läßt man 64 h bei Raumtemperatur nachreagieren. Zur Aufarbeitung versetzt man das Reaktionsgemisch mit einer Lösung von 3,8 g Na_2CO_3 in 20 ml Wasser, rührt eine Stunde bei Raumtemperatur und destilliert dann bei 100 °C Sumpftemperatur und Normaldruck Wasser und Leichtsieder ab. Der resultierende Rückstand wird durch Filtration oder Zentrifugieren von ausgefallenen Feststoffen befreit. Abschließend wird das Öl 2 Stunden bei einem Druck von 0,05 torr auf 200 °C erwärmt, um flüchtige Beimengungen zu entfernen.

EP 0 382 931 A2

Ausbeute:	135,0 g
osmotisches Molekulargewicht:	1 220
Elementaranalyse:	66,21 %C 11,44 %H 22,37 %O
Kinematische Viskosität bei 37,8 °C	146,8 mm ² s
98,9 °C	24,1 mm ² s
Viskositätsindex:	198

Beispiel 2

Eine Lösung aus 40 ml wasserfreiem THF und 5 g eines Gemisches aus n-Dodecanol und n-Tetradecanol (3:1) wird mit 2,8 ml BF₃ • Et₂O versetzt und eine Stunde bei 45 °C gerührt. Anschließend wird ein Gemisch aus 160 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran, 120 g n-Butylglycidylether sowie 16 g eines Gemisches aus n-Dodecanol und n-Tetradecanol langsam hinzuge tropft, wobei die Temperatur von 55 °C nicht überschritten wird. Man läßt 20 Stunden bei Raumtemperatur nachreagieren, fügt 4,6 g Soda in 30 ml Wasser hinzu und arbeitet gemäß Beispiel 1 weiter auf.

Ausbeute:	230,4 g
osmotisches Molekulargewicht:	1 490
Elementaranalyse:	66,82 %C 11,21 %H 22,70 %O
kinematische Viskosität bei 37,8 °C	162,7 mm ² s
98,9 °C	32,3 mm ² s
Viskositätsindex:	245

Beispiel 3

Eine Lösung von 5 g eines Gemisches von n-Dodecanol und n-Tetradecanol (3:1) in 40 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wird mit 2,0 ml BF₃ • Et₂O versetzt und eine Stunde bei 45 °C gerührt. Anschließend wird ein Gemisch aus 160 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran, 30 g n-Butylglycidylether und 16 g C₁₂-C₁₄-Alkohol langsam hinzuge tropft, wobei die Temperatur von 55 °C nicht überschritten wird. Nach beendeter Zugabe läßt man 20 Stunden bei Raumtemperatur nachreagieren, versetzt das Reaktionsgemisch mit einer Lösung von 3,3 g Soda in 20 ml Wasser und arbeitet gemäß Beispiel 1 weiter auf.

Ausbeute:	100 g
osmotisches Molekulargewicht:	1 070
Elementaranalyse:	67,48 %C 11,52 %H 20,89 %O
kinematische Viskosität bei 40 °C	93,7 mm ² s
100 °C	16,6 mm ² s
Viskositätsindex	191

Beispiel 4

Eine Lösung von 3,1 g eines Gemisches aus n-Dodecanol und n-Tetradecanol (3:1) in 18 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wird mit 1,4 ml $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ versetzt und eine Stunde lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend läßt man eine Lösung aus 39,5 g des oben beschriebenen Alkohol-Gemisches und 103 g n-Butylglycidylether so langsam zutropfen, daß die Reaktionstemperatur 55 °C nicht überschreitet. Nach beendeter Zugabe wird weitere 22 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dann mit einer Lösung von 2,3 g Soda in 20 ml Wasser versetzt und wie in Beispiel 1 weiter aufgearbeitet.

Ausbeute:	118,6 g
osmotisches Molekulargewicht:	870
Elementaranalyse:	67,28 %C
	11,32 %H
	21,35 %O
kinematische Viskosität bei 40 °C	49,3 mm ² s
100 °C	9,3 mm ² s
Viskositätsindex:	175

Beispiel 5

Eine Lösung von 13,0 g eines Gemisches von n-Hexadecanol und n-Octadecanol (1:2) in 100 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wird mit 3,2 ml $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ versetzt und eine Stunde bei 45 °C gerührt. Anschließend tropft man eine Lösung aus 95,6 g n-Butylglycidylether und 200 ml wasserfreiem THF langsam hinzu, wobei die Temperatur von 55 °C nicht überschritten wird. Nach beendeter Zugabe rührt man 68 Stunden bei Raumtemperatur, gibt dann eine Lösung von 5,3 g Soda in 30 ml Wasser hinzu und arbeitet wie üblich weiter auf.

Ausbeute:	258,6 g
osmotisches Molekulargewicht:	1 920
Elementaranalyse:	66,11 %C
	11,19 %H
	22,82 %O
kinematische Viskosität bei 40 °C	480,2 mm ² s
100 °C	82,3 mm ² s
Viskositätsindex:	256

Beispiel 6

Zu einer Lösung von 10 g Decanol in 25 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran werden 1,8 ml Bortrifluorid-Etherat gegeben. Man rührt eine Stunde bei 45 °C und tropft dann ein Gemisch aus 83,0 g n-Decylglycidylether und 125 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran so hinzu, daß die Temperatur von 55 °C nicht überschritten wird. Nach beendeter Zugabe läßt man 22 Stunden bei Raumtemperatur nachreagieren. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch mit einer Lösung von 3,0 g Soda in 50 ml Wasser versetzt und gemäß Beispiel 1 weiter behandelt.

Ausbeute:	145 g
osmotisches Molekulargewicht:	1 650
Elementaranalyse:	70,66 %C
	12,28 %H
	17,62 %O
kinematische Viskosität bei 40 °C	173,1 mm ² s
100 °C	27,6 mm ² s
Viskositätsindex:	198

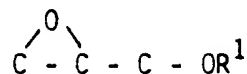
Beispiel 7

Zu einer Lösung von 11,5 g 1,5-Cyclooctandimethanol in 30 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran werden 2,4 ml Bortrifluorid-Diethyletherat gegeben. Man rührt eine Stunde bei 45 °C und tropft dann ein Gemisch aus 65,0 g n-Butylglycidylether und 220 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran so hinzu, daß die Temperatur von 55 °C nicht überschritten wird. Nach beendeter Zugabe läßt man 22 Stunden bei Raumtemperatur nachreagieren. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch mit einer Lösung von 4,0 g Na₂CO₃ in 90 ml Wasser versetzt und gemäß Beispiel 1 weiter behandelt.

Ausbeute:	150,2 g
osmotisches Molekulargewicht:	1 220
Elementaranalyse:	66,01 %C
	11,21 %H
	23,27 %O
kinematische Viskosität bei 40 °C	318,3 mm ² s
100 °C	42,5 mm ² s
Viskositätsindex:	188

Ansprüche

1. Polyether, erhältlich durch Polymerisation von Tetrahydrofuran mit Glycidylethern der Formel



in Gegenwart von Alkanolen der Formel R²-OH, wobei

R¹ = Alkylgruppen mit 3-20 Kohlenstoffatomen und

R² = Alkylgruppen mit 8-24 Kohlenstoffatomen, sowie Cycloalkylgruppen mit 6-12 Kohlenstoffatomen im Ring, oder Hydroxyalkylgruppen mit 4-36 Kohlenstoffatomen, sowie Cycloalkanolgruppen mit 6-15 Kohlenstoffatomen im Ring bedeuten.

2. Polyether gemäß Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

daß das molare Einsatzverhältnis von Alkanol zu Tetrahydrofuran und Glycidylether 1:5 bis 1:200 beträgt.

3. Polyether gemäß Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

daß das molare Einsatzverhältnis von Tetrahydrofuran zu Glycidylether 1:6 bis 15:1 beträgt.

4. Polyether gemäß Anspruch 3,

dadurch gekennzeichnet,

daß das molare Einsatzverhältnis von Tetrahydrofuran zu Glycidylether bevorzugt 1:3 bis 8:1 beträgt.

5 Polyether gemäß Anspruch 3,

dadurch gekennzeichnet,

daß das molare Einsatzverhältnis von Tetrahydrofuran zu Glycidylether besonders bevorzugt 1:1 bis 5:1 beträgt.

5 6 Verfahren zur Herstellung der Polyether gemäß Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Copolymerisation in an sich bekannter Weise in Gegenwart der Molekulargewichtsregler mittels Lewis-Säuren als Katalysator in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Reaktionsgemisch bei Temperaturen von -10 °C bis 100 °C und bei Normaldruck oder erhöhtem Druck durchgeführt wird.

10 7. Verwendung von Polyethern gemäß Anspruch 1 als Schmierstoffe.

8. Verwendung von Polyethern gemäß Anspruch 7 als Getriebschmierstoffe.

9. Verwendung von Polyethern gemäß Ansprüchen 7 und 8 in Abmischung mit Mineralölen.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 382 931 A3**

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: **89123270.4**

Int. Cl.⁵ **C08G 65/20**

Anmeldetag: **15.12.89**

Priorität: **15.02.89 DE 3904488**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.08.90 Patentblatt 90/34

Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: **05.06.91 Patentblatt**
91/23

Anmelder: **HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT**
Patentabteilung / PB 15 - Postfach 13 20
W-4370 Marl 1(DE)

Erfinder: **Stehr, Michael, Dr.**
Kopernikusstrasse 28
W-4650 Gelsenkirchen(DE)
Erfinder: **Voges, Heinz-Werner, Dr.**
Im Gorden 45
W-4270 Dorsten 21(DE)

Polyether, deren Herstellung und Verwendung.

- 2.1 Es war Aufgabe der Erfindung, neue Polyether auf Tetrahydrofuran-Basis mit guten schmiertechnischen Eigenschaften herzustellen.
- 2.2 Die Erfindung betrifft Polyether aus Tetrahydrofuran und Glycidylether. Sie werden in Gegenwart von Alkanolen hergestellt.
- 2.3 Die neuen Polyether werden als Schmiermittel eingesetzt.

EP 0 382 931 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 89 12 3270

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
D.Y	EP-A-0 064 236 (BAYER AG) " page 10, line 16 - page 11, line 15 " " page 14, line 4 - page 15, line 9; claims "	1-9	C 08 G 65 20
Y	Journal of Polymer Science Part A-1 vol. 9, 1971, pages 265- - 279; J.M.HAMMOND et al.: "Cationic Copolymerisation of Tetrahydrofuran with Epoxides. I. Polymerisation Mechanism in the Presence of a glycol." " the whole article "	1-9	
A	DATABASE WPI, no. 70-24141R Derwent Publications Ltd,London;BG, & SU-A-245366(Zelinskii Organic Chemist) " the whole abstract "	1	
A	DE-B-1 027 400 (BAYER AG) " column 1, lines 28 - 31; claims "	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 08 G
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
Den Haag		05 April 91	
		Prüfer	
		WEIS R E.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund		L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument	
O : mündliche Offenbarung		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			